

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11114423  
PUBLICATION DATE : 27-04-99

APPLICATION DATE : 16-10-97  
APPLICATION NUMBER : 09284066

APPLICANT : NISSAN MOTOR CO LTD;

INVENTOR : KANEKO HIROAKI;

INT.CL. : B01J 23/63 C01B 3/56 H01M 8/06

TITLE : CATALYST FOR SELECTIVE OXIDATION OF CO IN HYDROGEN GAS, ITS  
PRODUCTION, AND METHOD FOR REMOVING CO IN HYDROGEN GAS

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce a CO concentration in hydrogen gas by oxidizing CO selectively by dispersing a complex oxide of a base metal and a rare earth metal including a platinum group metal on the surface of a ceramic-integral type carrier through active alumina.

SOLUTION: A catalyst for the selective oxidation of CO in hydrogen gas is prepared by a method in which a complex oxide of a base metal and a rare earth metal including a platinum group metal and active alumina for dispersing the complex oxide finely are applied on the surface of a ceramic-integral carrier and burned. In the complex oxide, palladium and rhuthenium are selected as platinum group metals, copper is selected as a base metal, and cerium and/or neodymium are selected as rare earth metals, and a spinel type is preferable. The complex oxide is obtained by burning a monooxycarbonate synthesized from the hydrothermal reaction of a carbonate. Active alumina used with a complex oxide can be  $\gamma$ -alumina.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-114423

(43)公開日 平成11年(1999)4月27日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 23/63

B 0 1 J 23/56

3 0 1 M

C 0 1 B 3/56

C 0 1 B 3/56

Z

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

G

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平9-284066

(22)出願日

平成9年(1997)10月16日

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 江 渡 義 行

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(72)発明者 金 子 浩 昭

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 小塩 豊

(54)【発明の名称】 水素ガス中のCO選択酸化触媒およびその製造方法ならびに水素ガス中のCO除去方法

(57)【要約】

【課題】 水素を主成分とし且つCOおよび水を含む水素ガス中に含まれる前記水の凝集を防止したうえで前記COを選択的に酸化して除去することにより水素ガス中のCO濃度を十分に低減させることができる水素ガス中のCO選択酸化触媒を提供する。

【解決手段】 セラミック一体型担体の表面に、パラジウムやルテニウムなどの白金族金属を含む銅などの卑金属とセリウムやネオジムなどの希土類金属の複合酸化物が活性アルミナを介して分散してなる水素ガス中のCO選択酸化触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物が活性アルミナを介して分散してなることを特徴とする水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項2】 白金族金属が、パラジウムおよびルテニウムである請求項1に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項3】 パラジウムが、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、ジニトロジアンミンパラジウムのいずれかの形態であり、ルテニウムが、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムのいずれかの形態である請求項2に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項4】 卑金属が、銅である請求項1に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項5】 希土類金属が、セリウムおよび／またはネオジムである請求項1に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項6】 複合酸化物中のセリウムおよび／またはネオジムは、酸化セリウムおよび／または酸化ネオジムの形態であり、酸化セリウムおよび／または酸化ネオジムのX線最強ピークに対する他の金属酸化物のX線最強ピークの比が0.01以下である請求項5に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒を製造するに際し、白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物は、炭酸塩の水熱反応により生成するモノオキシ炭酸塩を経由して製造されたものとすることを特徴とする水素ガス中のCO選択酸化触媒の製造方法。

【請求項8】 白金族金属塩と、銅塩と、希土類金属塩とを加熱水蒸気を用いた水熱反応により共沈物とした後空気中で焼成して得た白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを混練してスラリーとなし、セラミック一体型担体に塗布したあと酸化性ガス雰囲気中350～500℃で焼成することを特徴とする請求項7に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒の製造方法。

【請求項9】 水素を主成分とし且つCOを含むガスに酸素を混合した混合ガスを請求項1ないし6のいずれかに記載のCO選択酸化触媒に接触させてCOを選択的に酸化し、COをCO<sub>2</sub>に転化させることにより前記水素を主成分とし且つCOを含むガス中のCOを除去することを特徴とする水素ガス中のCO除去方法。

【請求項10】 COの選択酸化反応を100～200℃の温度域で行う請求項9に記載の水素ガス中のCO除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素を主成分とし

且つCOを含むガス中のCOを選択的に酸化するのに好適な水素ガス中のCO選択酸化触媒およびその製造方法ならびに水素ガス中のCO除去方法に関し、より詳しくは、例えば、燃料電池発電装置において、燃料電池の燃料極に供給されるメタノール等を改質して得られる水素ガス中に含まれるCOを選択的に酸化して除去することによって水素ガス中のCOを低減するのに好適な水素ガス中のCO選択酸化触媒およびその製造方法ならびに水素ガス中のCO除去方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電解質の両側に燃料極と酸化極を配設し、燃料極と酸化極にそれぞれ水素と酸素を供給することによって電池反応を得る燃料電池発電装置は、低公害でエネルギーロスが少なく、操作性の点でも有利である等の利点から、近年、自動車用電池として注目を集めている。

【0003】 燃料電池には、燃料や電解質の種類、あるいは、作動温度等によって、種々のタイプのものが知られているが、中でも、水素を燃料とし、酸素を酸化剤とする、いわゆる水素-酸素燃料電池が有望とされ、電解質に固体高分子を用いる低温作動型の燃料電池の開発ならびに実用化が進んでおり、今後ますます普及が見込まれている。

【0004】 このような燃料電池、特に、低温作動型の燃料電池の場合には、電極に白金（白金触媒）が使用されている。

【0005】 ところが、電極に使用されている白金は、COによって被毒されやすいので、燃料中にCOがあるレベル以上含まれると、発電性能が低下し、含まれるCO濃度によっては全く発電出来なくなってしまうこともありうるという重大な問題点がある。このCOによる電極の劣化は、特に、低温ほど著しいため、低温作動型の燃料電池の場合ではより重要な問題となる。

【0006】 従って、白金系電極触媒を用いる燃料電池の燃料は、純粋な水素であることが望ましいが、安価で貯蔵性に優れ、公共的な供給システムが設定し易いメタノール等のアルコール系燃料の水蒸気改質等によって得られる水素含有ガスを用いることが一般的になっており、改質装置を組み込んだ燃料電池発電システムの普及が進むと考えられる。

【0007】 しかしながら、こうした改質ガス中には一般に水素の他にかなりの濃度のCOが含まれているので、このCOを白金電極触媒に無害なCO<sub>2</sub>に転化し、燃料中のCO濃度を低減させる技術の確立が必須条件になっている。

【0008】 上記問題を解決するために、燃料ガス（改質ガス等の水素含有ガス）中のCO濃度を低減させる手段の一つとして、以下に示すシフト反応（水性ガスシフト反応）を利用することも考えられる。

【0009】  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

しかしながら、この反応のみでは、化学平衡上の制約から、CO濃度の低減には限界があり、一般的にはCO濃度を1%以下にすることは困難である。

【0010】そこで、CO濃度をより低濃度まで低減する手段として、改質ガス中に酸素または空気を導入し、COをCO<sub>2</sub>に酸化するいわゆるCO選択酸化触媒が考えられる。

【0011】COの酸化触媒としては、従来から、Pt/アルミナ、Pt/シリカ、Pt/カーボン、Pd/アルミナ等が知られているが、これらの触媒のCO選択酸化反応温度は100℃以下と低く、改質ガスのごとき水を相当量含むガスを酸化処理するためには、水の凝集を防ぐ意味からも100℃以上とすることが望ましく、また、同時に、CO酸化反応が発熱反応であるため、触媒層温度を100℃以下に保つことは困難である。

【0012】そして、従来の触媒は、100℃以上の温度ではCOの選択性が低下し、水素の酸化反応が進行するため、改質ガス中のCO濃度を数10ppm程度まで低減することは不可能になる。

【0013】一方、特開平9-30802号公報には、COとの酸化反応を選択的に推進する触媒で、反応効率に特に優れているものとして、Pt-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒が提案されている。

【0014】この触媒によれば、担持触媒上でPt、Ruはそれぞれメタルとしての特性を発現し、Pt上で以下に示す逆シフト反応が起こり、生成するCOがRu上でメタン化反応によりCH<sub>4</sub>を生成し、結果としてCO濃度を低減するとしている。

【0015】

逆シフト反応： $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

メタン化反応： $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記反応を十分に行うためには、160℃以上、好ましくは200℃以上の温度を必要としているが、同温度域では水素によりメタル化されたPt上で水素の酸化反応が急激に起こっており、Ru上でのメタン化反応と合わせ、大幅な水素の消費により燃料電池用燃料としてはむしろ相対的にCO濃度が増加する結果となり不都合であるという課題を有している。

【0017】また、燃料電池、特に、固体高分子電解質型の燃料電池のごとき低温作動型の燃料電池の作動温度は100℃以下であるため、燃料ガスの温度としても前記のように200℃以上では熱回収を効率良く行うためにかなり大型のコンデンサーユニット等が必要になり、自動車用として求められるコンパクト性に対しても問題となるという課題を有していた。

【0018】

【発明の目的】本発明は、このような従来の課題にかんがみてなされたものであって、水素を主成分とし且つC

Oおよび水を含むガス中に含まれる前記水の凝集を防止することができる温度、すなわち、100℃以上という比較的高い温度域でCOを選択的に酸化して水素ガス中のCO濃度を十分に低減させることができる水素ガス中のCO選択酸化触媒およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0019】本発明はまた、この水素ガス中のCO選択酸化触媒を適用し、CO濃度が十分に低減された燃料電池用の水素ガスを提供し、水素-酸素型燃料電池、特に、高分子電解質型燃料電池等の低温作動型燃料電池の燃料として用い、発電装置の燃料極のCOによる被毒を防止し、電池の長寿命化と出力の安定性向上を図ることができる水素ガス中のCO除去方法を提供することを目的としている。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒は、請求項1に記載しているように、セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物が活性アルミナを介して分散してなるものとしたことを特徴としている。

【0021】そして、本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の実施態様においては、請求項2に記載しているように、白金族金属が、パラジウムおよびルテニウムであるものとしたことを特徴としている。

【0022】同じく、本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の実施態様においては、請求項3に記載しているように、パラジウムが、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、ジニトロジアンミンパラジウムのいずれかの形態であり、ルテニウムが、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムのいずれかの形態であるものとしたことを特徴としている。

【0023】同じく、本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の実施態様においては、請求項4に記載しているように、卑金属が銅であるものとしたことを特徴としている同じく、本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の実施態様においては、請求項5に記載しているように、希土類金属が、セリウムおよび/またはネオジムであるものとしたことを特徴としている。

【0024】同じく、本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の実施態様においては、請求項6に記載しているように、複合酸化物中のセリウムおよび/またはネオジムは、酸化セリウムおよび/または酸化ネオジムの形態であり、酸化セリウムおよび/または酸化ネオジムのX線最強ピークに対する他の金属酸化物のX線最強ピークの比が0.01以下であるものとしたことを特徴としている。

【0025】本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の製造方法は、請求項7に記載しているように、請求項1ないし6のいずれかに記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒を製造するに際し、白金族金属を含む卑金属と

希土類金属の複合酸化物は、炭酸塩の水熱反応により生成するモノオキシ炭酸塩を経由して製造されたものとする特徴としている。

【0026】そして、本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の製造方法の実施態様においては、請求項8に記載しているように、白金族金属塩と、銅塩と、希土類金属塩とを加熱水蒸気を用いた水熱反応により共沈物とした後空气中で焼成して得た白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを混練してスラリーとなし、セラミック一体型担体に塗布したあと酸化性ガス雰囲気中350～500℃で焼成するようにしたことを特徴としている。

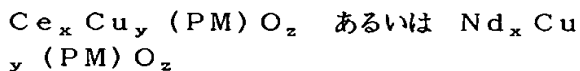
【0027】本発明に係る水素ガス中のCO除去方法は、請求項9に記載しているように、水素を主成分とし且つCOを含むガスに酸素を混合した混合ガスを請求項1ないし6のいずれかに記載のCO選択酸化触媒に接触させてCOを選択的に酸化し、COをCO<sub>2</sub>に転化させることにより前記水素を主成分とし且つCOを含むガス中のCOを除去するようにしたことを特徴としている。

【0028】そして、本発明に係る水素ガス中のCO除去方法の実施態様においては、請求項10に記載しているように、COの選択酸化反応を100～200℃の温度域で行うようにしたことを特徴としている。

【0029】

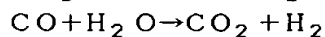
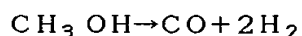
【発明の作用】本発明による水素ガス中のCO選択酸化触媒は、セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物と、同複合酸化物を高度に分散させるための活性アルミナとを塗布・焼成してなるものである。

【0030】ここで用いる白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物は、白金族金属がパラジウムおよびルテニウムであり、単金属が銅であり、希土類金属がセリウムおよび／またはネオジムであるものとすることができ、

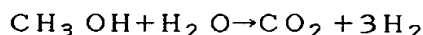


(ただし、PM: Pd+Ru) で表されるいわゆるスピネル型複合酸化物であるものとするのが良い。

【0031】そして、このような複合酸化物は、各金属の硝酸塩および／または塩酸塩を所定の化学量論比で混合し、炭酸水素アンモニウム溶液中に添加して一旦炭酸塩とした後、加熱水蒸気中で水熱反応によりモノオキシ炭酸塩を合成し、空气中で焼成して得られるものとする



全体としては、



上記反応において、式(1)の反応は吸熱反応であるため、メタノールの転化率を向上させるには反応温度を高くする必要がある。一方、式(2)の反応は発熱反応で

ことができる。

【0032】この複合酸化物と同時に混合使用する活性アルミナは、ペーマイトアルミナ水合物を空気気流中で例えば750℃程度の温度で焼成して得られるγ-アルミナであるものとすることができ、BET法で測定した比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であるものとすることが望ましい。

【0033】次に、本発明による水素ガス中のCO選択酸化触媒の製造方法について説明する。

【0034】本発明による水素ガス中のCO選択酸化触媒において、白金族金属がパラジウムおよびルテニウムからなるものとすることができ、単金属が銅であるものとすることができ、希土類金属がセリウムおよび／またはネオジムであるものとすることができ、この場合に、パラジウムが、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、ジニトロジアンミンパラジウムのいずれかであり、ルテニウムが、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムのいずれかである白金族金属塩と、硝酸銅と、硝酸セリウムおよび／または硝酸ネオジムを純水中に分散混合する。

【0035】そして、オートクレーブ中にあらかじめ炭酸水素アンモニウムを純水で分散・攪拌しながら前記混合液を添加する。次いで、全量を添加した後、オートクレーブ中に例えば120℃の水蒸気を密閉状態で投入する。

【0036】オートクレーブの内圧が例えば1.1kg/cm<sup>2</sup>程度に達したところで水蒸気の投入を調整し、例えば、3時間程度反応させる。

【0037】反応終了後、ろ過、洗浄、乾燥したあと、空气中例えば300℃で2時間焼成して、白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物を得る。

【0038】次に、白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを硝酸酸性アルミナゾルと混練して得られるスラリーをセラミック一体型担体に塗布したあと酸化性雰囲気にある燃焼ガス雰囲気中例えば400℃で焼成して本発明によるCO選択酸化触媒を得る。

【0039】次に、作用を説明する。

【0040】メタノール等のアルコール類の改質原料と水とからなる液体燃料を気化器を用いてガス状にした後、改質触媒と接触させることによって、以下に示す水蒸気改質反応により水素リッチな改質ガスを得る。

【0041】

あるので、高温条件下では反応が進行しないでCOが多く残存してしまうことになる。

【0042】従って、このままのガスを燃料電池に供給

すると電極に用いられている白金等の触媒を被毒させ、発電能力を低下させるので、選択酸化触媒の下で改質ガス中のCOを酸化除去し、例えば数ppmレベルまで低減する必要がある。

【0043】改質ガスは、必要に応じてシフト反応( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ )を行うシフト触媒による変性過程を介してCOをCO<sub>2</sub>に転化することによりCO濃度を例えば数1000ppm程度に低減させた後、選択酸化触媒層に導入される。

【0044】ここで用いる好適なCO選択酸化触媒においては、セリウムおよび／またはネオジムと銅の複合酸化物中に、パラジウムおよびルテニウムを高度に分散し且つセリウム、ネオジム等の希土類酸化物の持つ高いO<sub>2</sub>ストレージ能によりパラジウム、ルテニウムは水素リッチな燃料ガスの中にあっても金属状態にまで還元されず常時酸化物状態を保つことができる。

【0045】この結果、COの酸化反応に必要な理論酸素量に近い量の空気を供給するだけで、CO濃度の変動に十分追従して、選択酸化反応を行うことができる。

【0046】また、COはパラジウム、ルテニウム、銅等の酸化物上に共有結合して酸化されるのに対し、水素は金属粒子の表面にイオン配位した後酸素と反応するため、酸化物状態を保った上記触媒上では水素の酸化反応が進みにくい。

【0047】このため、発熱反応であるCO酸化反応によって触媒層温度が100℃以上の高温になっても、COに対する選択性は低下しないように、水素の触媒金属上への配位が起きにくいように、逆シフト反応も起こりにくい。

【0048】従って、触媒層温度の変動による燃料ガス中のCO濃度の変動が起きないような、セラミック一体型担体の放熱効果により触媒層出口温度は入口温度とほぼ均等になり、熱交換等の手段を用いずに、直接燃料電池に燃料ガスを供給することができるという効果ももたらされる。

【0049】加熱水蒸気を用いた水熱反応により、セリウム、ネオジム等の炭酸塩は、炭酸根( $-\text{CO}_3$ )の一部が加水分解され、以下に示す通りモノオキシ炭酸塩を生成し、水和物状態を形成することから、微細な結晶構造を作ることになる。

【0050】 $\text{R}_2\text{O}(\text{CO}_3)_3 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$   
しかも、水和物状態にありながら、その構造中に既に酸素原子を共有している。従って、低温で酸化物ができるため、大きな比表面積をもつものとするのが可能になる。

【0051】また、共存する銅およびパラジウム、ルテニウム等もセリウム、ネオジムの微細な結晶中に分散させるため、酸化セリウム、酸化ネオジムのX線最強ピークに対する他の金属酸化物のX線最強ピークの比が0.

0.1以下であるものとするので、水素による直接還元を受けず、長期にわたって酸化物として高分散状態を維持でき、かつまたCOに対する選択性を維持し、CO選択酸化触媒としての活性を発現し続けることになる。

【0052】

【発明の効果】本発明による水素ガス中のCO選択酸化触媒によれば、請求項1に記載しているように、セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物が活性アルミナを介して分散してなるものとしたから、例えば、水素リッチな燃料電池用の燃料ガス中にあっても白金族金属を含む複合酸化物は金属状態にまで還元されず、常時酸化物の状態を維持するため、COの酸化反応に必要な理論酸素量に近い量の空気を供給しておけば、CO濃度の変動に十分追従してCOの選択酸化反応を行わせることができるようになり、CO濃度が十分に低減された水素ガスを得ることが可能になるという著しく優れた効果がもたらされ、例えば、メタノール等を改質して得られる水素リッチなガスを用いる燃料電池車両システムの早期実用化が可能になり、代替燃料の利用および大気汚染防止のより一層の向上が実現されることになるという著大なる効果がもたらされる。

【0053】そして、請求項2に記載しているように、白金族金属が、パラジウムおよびルテニウムであるものとすることによって、水素ガス中のCO選択酸化触媒としての触媒性能をより一層優れたものとするのが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0054】また、請求項3に記載しているように、パラジウムが、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、ジニトロジアンミンパラジウムのいずれかの形態であり、ルテニウムが、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムのいずれかの形態であるものとすることによって、パラジウムおよびルテニウムの金属状態への還元を生じにくいものにして酸化物の状態を長期にわたって維持できるようにすることが可能であり、COの選択酸化活性を安定して維持できるようになるという著大なる効果がもたらされる。

【0055】さらにまた、請求項4に記載しているように、単金属が、銅であるものとすることによって、セリウムやネオジムなどの希土類金属と銅との複合酸化物中にパラジウムおよびルテニウム等の白金族金属を高度に分散した複合酸化物とすることができ、金属状態にまで還元されがたいものとするによって、CO選択酸化触媒の経時劣化を小さいものとするのが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0056】さらにまた、請求項5に記載しているように、希土類金属が、セリウムおよび／またはネオジムであるものとするによって、セリウム、ネオジム等の希土類酸化物の持つ高いO<sub>2</sub>ストレージ能により白金族金属は水素リッチな燃料ガス中にあっても金属状態にまで還元されないものとするのができ、常時酸化物状態

を保つことが可能となり、CO濃度の変動に追従してCOの選択酸化反応を行わせることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0057】さらにまた、請求項6に記載しているように、複合酸化物中のセリウムおよび／またはネオジムは、酸化セリウムおよび／または酸化ネオジムの形態であり、酸化セリウムおよび／または酸化ネオジムのX線最強ピークに対する他の金属酸化物のX線最強ピークの比が0.01以下であるものとすることによって、水素による直接還元を受けがたいものとすることができ、長期にわたって酸化物として高分散状態を維持することが可能となつて、選択酸化反応の経時変化をより小さなものとすることが可能であり、構造安定性により一層優れた複合酸化物とすることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0058】本発明による水素ガス中のCO選択酸化触媒の製造方法によれば、請求項7に記載しているように、請求項1ないし6のいずれかに記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒を製造するに際し、白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物は、炭酸塩の水熱反応により生成するモノオキシ炭酸塩を経由して製造されたものとするようにしたから、加熱水蒸気を用いた水熱反応によって、セリウム、ネオジム等の炭酸塩は、炭酸根( $\text{CO}_3$ )の一部が加水分解され、モノオキシ炭酸塩を生成して水和物状態を形成することから、微細な結晶構造をもつ希土類複合酸化物とすることが可能であり、微細な例えばCu-Ce、Cu-Ndの結晶中に例えばPd、Ruが取り込まれ、かつまた、Ce、Ndのもつ $\text{O}_2$ ストレージ能によって、安定的にPdO、RuO等の酸化物状態を保つことができるため、100℃以上の温度であってもメタル上で起きるメタン化反応、逆シフト反応を抑えることが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0059】そして、請求項8に記載しているように、白金族金属塩と、銅塩と、希土類金属塩とを加熱水蒸気を用いた水熱反応により共沈物とした後空气中で焼成して得た白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを混練してスラリーとなし、セラミック一体型担体に塗布したあと酸化性ガス雰囲気中350～500℃で焼成するようになることによって、酸化反応で発生した熱をセラミック一体型担体を通して効率良く排出することが可能であると共に、白金族元素を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物が活性アルミナを介して高度に分散している触媒性能に優れそしてまた触媒性能の経時劣化が少ない水素ガス中のCO選択酸化触媒を製造することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0060】本発明による水素ガス中のCO除去方法によれば、請求項9に記載しているように、水素を主成分とし且つCOを含むガスに酸素を混合した混合ガスを請

求項1ないし6のいずれかに記載のCO選択酸化触媒に接触させてCOを選択的に酸化し、COを $\text{CO}_2$ に転化させることにより前記水素を主成分とし且つCOを含むガス中のCOを除去するようにしたから、COの酸化反応に必要な理論酸素量に近い量の空気を供給しておけば、CO濃度の変動に十分追従してCOの選択酸化反応を行わせることができるようになり、CO濃度が十分に低減された水素ガスを得ることが可能になるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0061】そして、請求項10に記載しているように、COの選択酸化反応を100～200℃の温度域で行うようになることによって、COおよび水を含むガス中に含まれる前記水の凝集を防止したうえでCOを選択的に酸化して水素ガス中のCO濃度を十分に低減させることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0062】

【実施例】以下に、本発明の実施例を比較例と共に説明する。

【0063】(実施例1) 内容量1,000mlのオートクレーブに、炭酸水素アンモニウム158gを純水200mlと共に投入し、攪拌しながら、塩化パラジウム( $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )1.0g、塩化ルテニウム( $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )1.65g、硝酸銅 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 38.03g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 275.8gを純水200mlに溶解した溶液を徐々に投入し、全量投入した後、オートクレーブを密閉し、攪拌を続けながら、オートクレーブ中に温度が約120℃、水蒸気圧2kgf/cm<sup>2</sup>の水蒸気を圧入し、オートクレーブ内圧が1.1kgf/cm<sup>2</sup>になった時点で水蒸気の供給を一旦停止した。

【0064】そして、オートクレーブ内圧を1.1kgf/cm<sup>2</sup>、最大1.2kgf/cm<sup>2</sup>を維持するように水蒸気の供給量を加減しながら3時間攪拌を続け、水熱反応を完成させた。

【0065】3時間後、水蒸気の供給を完全に停止し、徐々に気密を開放し、攪拌を続けながら室温まで冷却し、冷却後、オートクレーブより反応が終了したスラリー状水和物を取り出して吸引ろ過し、沈殿物を回収した。次いで、回収した沈殿物を純水を用いて洗浄した後、100℃のオーブン中で12時間乾燥した。

【0066】次に、乾燥した粉末を空気気流中300℃で2時間焼成して、白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り123gであり、BET法による比表面積は120m<sup>2</sup>/gであった。

【0067】この白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末の全量と、 $\gamma$ -アルミナ粉末(独：コンデア社製SBa-200、比表面積180m<sup>2</sup>/g)100gと、硝酸酸性ペーマイトゾル(ペーマイトアルミナ10重量



%懸濁液に硝酸10重量%を加えて得られたゾル)200gとを磁性ボールミルポットへ投入し、混合粉碎して得られたスラリーをセラミック一体型担体(容積:0.5L,セル数:400セル)に複数回塗布した。

【0068】その後、130℃×1時間乾燥し、酸素を十分に含む燃焼ガス雰囲気中で400℃×2時間焼成して実施例1の触媒Aを得た。

【0069】ここで得られる触媒のアルミナを含む酸化物の塗布量は、乾燥重量で100g/個に設定した。この結果、触媒Aには、表1にも示すように、Pd:0.20g, Ru:0.20g, Cu:4.2g, Ce:37.1gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0070】(実施例2)実施例1において、塩化パラジウム2.0g, 塩化ルテニウム3.3g, 硝酸銅38.03g, 硝酸セリウム272.7gを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り123gであった。

【0071】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Bを得た。この結果、触媒Bには、表1にも示すように、Pd:0.416g, Ru:0.416g, Cu:4.2g, Ce:36.7gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0072】(実施例3)実施例1において、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅19.0g, 硝酸セリウム291.35gを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り122.9gであった。

【0073】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Cを得た。この結果、触媒Cには、表1にも示すように、Pd:0.20g, Ru:0.20g, Cu:2.08g, Ce:39.2gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0074】(実施例4)実施例1において、塩化パラジウム2.0g, 塩化ルテニウム3.3g, 硝酸銅19.0g, 硝酸セリウム288.3gを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り122.9gであった。

【0075】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Dを得た。この結果、触媒Dには、表1にも示すように、Pd:0.416g, Ru:0.416g, Cu:2.08g, Ce:38.8gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0076】(実施例5)実施例1において、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅38.03g, 硝酸ネオジム $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 270.4gを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた

複合酸化物粉末の重量は理論量通り117.5gであった。

【0077】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Eを得た。この結果、触媒Eには、表1にも示すように、Pd:0.21g, Ru:0.21g, Cu:4.28g, Nd:38.0gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0078】(実施例6)実施例1において、塩化パラジウム2.0g, 塩化ルテニウム3.3g, 硝酸銅38.03g, 硝酸ネオジム267.4gを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り117.6gであった。

【0079】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Fを得た。この結果、触媒Fには、表1にも示すように、Pd:0.425g, Ru:0.425g, Cu:4.27g, Nd:37.5gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0080】(実施例7)実施例1において、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅19.0g, 硝酸ネオジム285.8gを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り117.2gであった。

【0081】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Gを得た。この結果、触媒Gには、表1にも示すように、Pd:0.21g, Ru:0.21g, Cu:2.14g, Nd:40.2gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0082】(実施例8)実施例1において、塩化パラジウム2.0g, 塩化ルテニウム3.3g, 硝酸銅19.0g, 硝酸ネオジム282.7gを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り117.2gであった。

【0083】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Hを得た。この結果、触媒Hには、表1にも示すように、Pd:0.426g, Ru:0.426g, Cu:2.14g, Nd:39.7gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0084】(比較例1)内容量1,000mlのガラスビーカーに、炭酸水素アンモニウム158gを純水200mlと共に投入し、攪拌しながら、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅38.03g, 硝酸セリウム275.8gを純水200mlに溶解した溶液を徐々に投入し、全量投入した後室温のまま3時間攪拌を続けた。3時間後、ビーカーよりスラリー状沈殿物を取り出し、吸引ろ過して沈殿物を回収した。

【0085】次いで、回収した沈殿物を純水を用いて洗浄した後、100℃のオーブン中で12時間乾燥した。

【0086】次に、乾燥した粉末を空気気流中300℃で焼成して白金族金属含有セリウム系酸化物粉末を得た。ここで得られた酸化物粉末の重量は理論量通り123gであった。また、BET法による比表面積は85m<sup>2</sup>/gであった。

【0087】そして、この酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Iを得た。この結果、触媒Iには、表1にも示すように、Pd:0.20g, Ru:0.20g, Cu:4.20g, Ce:37.1gがほぼ酸化物の状態で担持されていた。

【0088】(比較例2)比較例1において、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅38.03g, 硝酸ネオジム270.4gを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系酸化物粉末を得た。ここで得られた酸化物粉末の重量は理論量通り117.5gであった。

【0089】そして、この酸化物粉末を用い、実施例1

と同様にして触媒Jを得た。この結果、触媒Jには、表1にも示すように、Pd:0.21g, Ru:0.21g, Cu:4.28g, Nd:38.0gがほぼ酸化物の状態で担持されていた。

【0090】(実施例9)実施例1において、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅57.0g, 硝酸セリウム260.4gを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り123.2gであった。

【0091】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Kを得た。この結果、触媒Kには、表1にも示すように、Pd:0.208g, Ru:0.208g, Cu:6.25g, Ce:35.5gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0092】

【表1】

区分	製法	触媒符号	触媒中の金属成分 (g/触媒)				
			Ce	Nd	Cu	Pd	Ru
実施例1	炭酸塩水熱法	触媒A	37.1	—	4.2	0.20	0.20
実施例2	炭酸塩水熱法	触媒B	36.7	—	4.2	0.416	0.416
実施例3	炭酸塩水熱法	触媒C	39.2	—	2.08	0.20	0.20
実施例4	炭酸塩水熱法	触媒D	38.8	—	2.08	0.416	0.416
実施例5	炭酸塩水熱法	触媒E	—	38.0	4.28	0.21	0.21
実施例6	炭酸塩水熱法	触媒F	—	37.5	4.27	0.425	0.425
実施例7	炭酸塩水熱法	触媒G	—	40.2	2.14	0.21	0.21
実施例8	炭酸塩水熱法	触媒H	—	39.7	2.14	0.426	0.426
比較例1	炭酸塩法	触媒I	37.1	—	4.20	0.20	0.20
比較例2	炭酸塩法	触媒J	—	38.0	4.28	0.21	0.21
実施例9	炭酸塩水熱法	触媒K	35.5	—	6.25	0.208	0.208

【0093】(試験例)実施例1～8および比較例1, 2で得られた触媒A～Jについて、以下に示す条件下でCO選択酸化反応の経時変化およびCH<sub>4</sub>生成量の経時変化から、目的とした複合酸化物の構造安定性を評価

判断した。

【0094】

【表2】

評価条件	
項目	内容
ガス組成	CO : 1 % O <sub>2</sub> : 2 % CO <sub>2</sub> : 25 % 水 : 0.7 % N <sub>2</sub> : 7.5 % H <sub>2</sub> : バランス
温度	ガス入口 100℃
ガス空間速度 (SV)	10,000 Hr <sup>-1</sup>
触媒出口CO, CH <sub>4</sub> 濃度測定時期	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60分後
測定器	自動車排ガス分析装置 (CO, HC分析計)

【0095】この結果を図1に示す。

【0096】図1に示すように、比較例1, 2で得た触媒I, Jでは、CO選択酸化反応の経時変化およびCH<sub>4</sub>生成量の経時変化がいずれもかなり大きいものに対して、本発明実施例1～8で得られた触媒A～HはCO選択酸化反応の経時変化およびCH<sub>4</sub>生成量の経時変化がいずれもほとんどないものとなっており、複合酸化物の構造安定性は著しく良好なものであることが認められた。

【0097】次に、実施例1（触媒A）および実施例9（触媒K）のX線回析ピークを図2および図3にそれぞれ示すと共に、両触媒A, KのCO選択酸化反応の経時変化およびCH<sub>4</sub>生成量の経時変化を図4に示す。

【0098】図4に示すように、触媒KのCO選択酸化反応の経時変化およびCH<sub>4</sub>生成量の経時変化は、触媒AのCO選択酸化反応の経時変化およびCH<sub>4</sub>生成量の経時変化に比べて前記比較例1, 2の触媒I, Jほどではないものの若干大きなものとなっており、図2, 図3

に示した各触媒A, KのX線回析ピーク図から、酸化セリウム（や酸化ネオジム）のX線最強ピークに対する他の金属酸化物（ここではCuO）のX線最強ピークの比が0.01以下であるものとすることがより望ましいことが認められた。

【図面の簡単な説明】

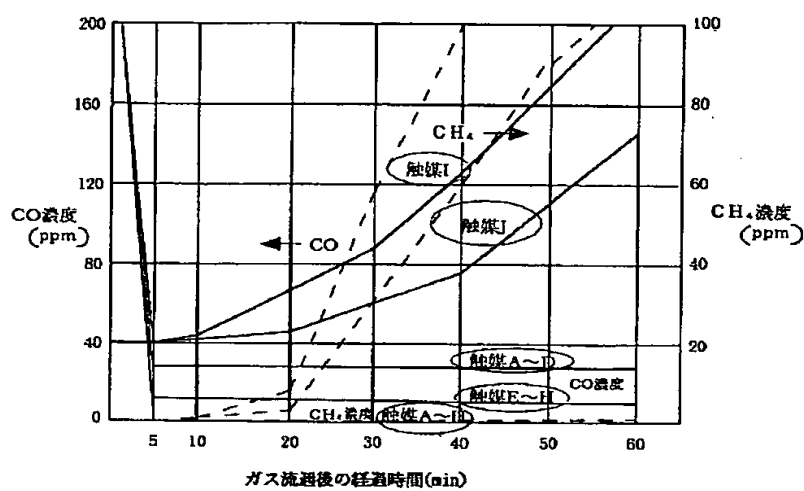
【図1】本発明実施例1～8で得た触媒A～Hおよび比較例1, 2で得た触媒I, JについてCO選択酸化反応の経時変化およびCH<sub>4</sub>生成量の経時変化を調べた結果を例示するグラフである。

【図2】本発明実施例1で得た触媒AのX線回析ピークを調べた結果を例示するグラフである。

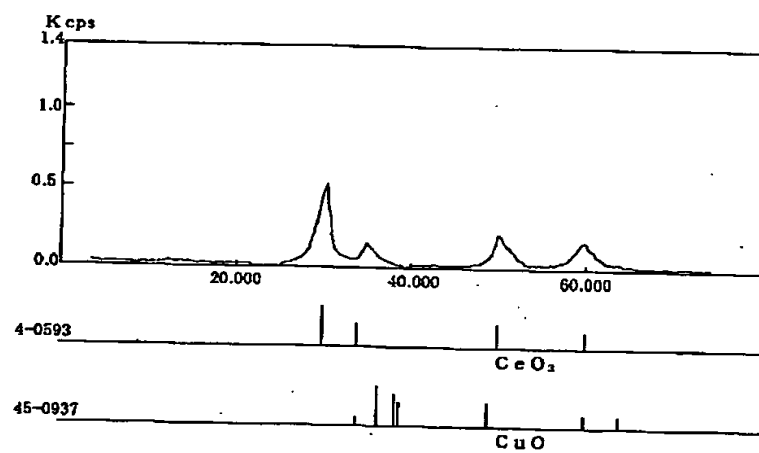
【図3】本発明実施例9で得た触媒KのX線回析ピークを調べた結果を例示するグラフである。

【図4】本発明実施例1, 9で得た触媒A, KについてCO選択酸化反応の経時変化およびCH<sub>4</sub>生成量の経時変化を調べた結果を例示するグラフである。

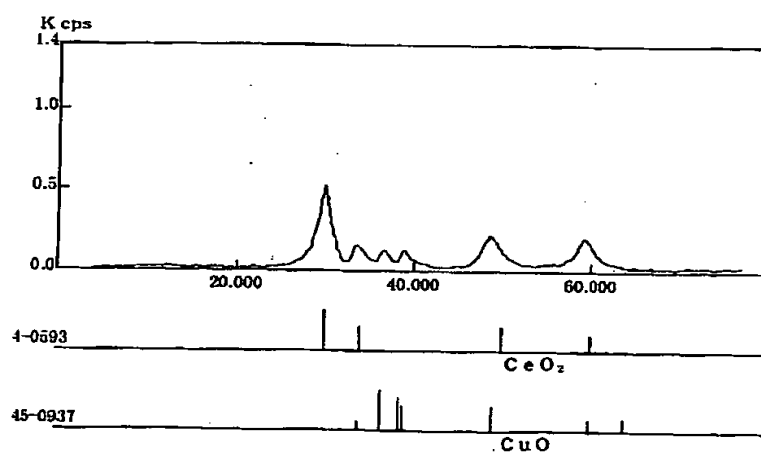
【図1】



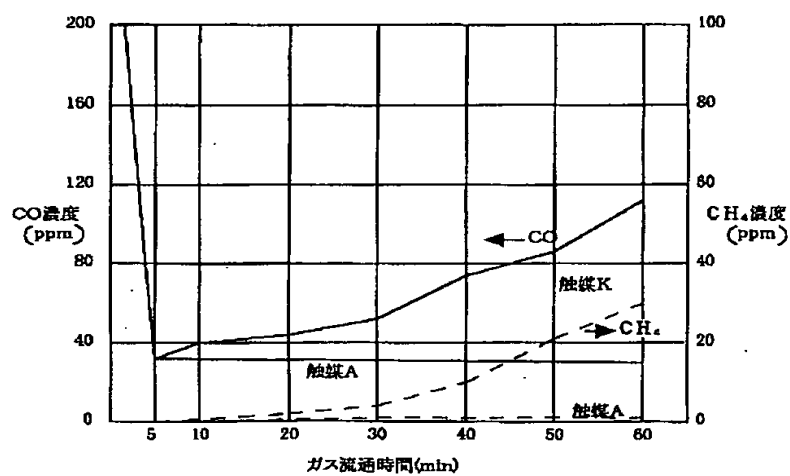
【図2】



【図3】



【図4】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**